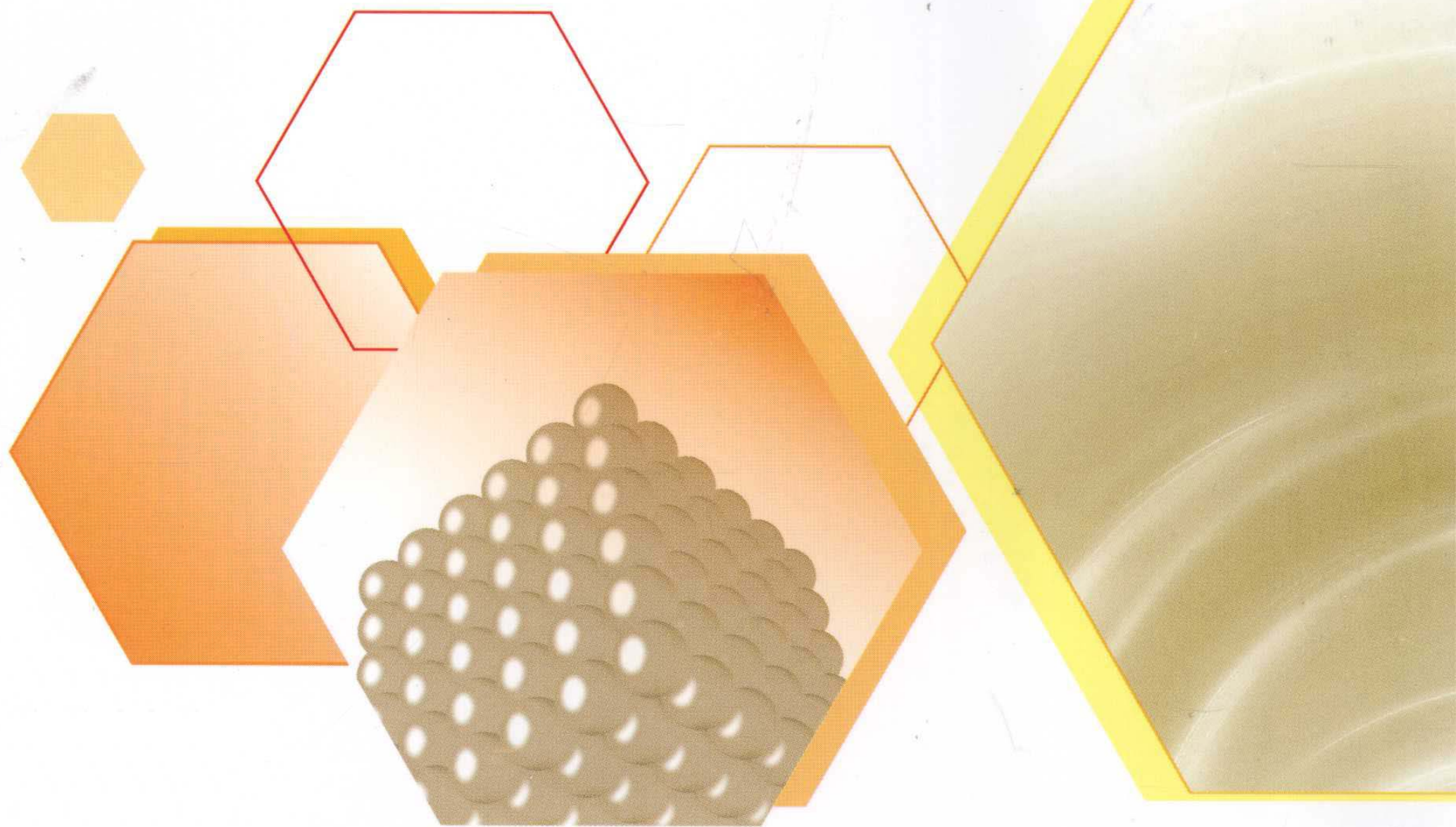


21世纪高等院校教材

工程化学

(第三版)

徐甲强 邢彦军 周义锋 主编



科学出版社

21 世纪高等院校教材

工 程 化 学

(第三版)

徐甲强 邢彦军 周义锋 主编

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书是在获得上海市优秀教材二等奖的《工程化学》(第二版)的基础上修订而成,针对非化类专业化学课程教学时数少以及卓越工程师计划强调实际应用能力的特点,浓缩化学的基本原理和应用,强调理论联系实际、学科交叉,强化了化学在工程科学上的应用。全书分为三大部分,共 10 章。第 1 章和第 2 章,重点论述化学的基本原理及其平衡过程的应用;第 3 章到第 5 章,侧重从物质结构的角度讨论物质的性能;第 6 章到第 10 章,介绍化学在能源、机械工程材料、信息和环境工程领域的应用以及危险化学品的安全管理。

本书可作为高等学校非化学化工专业以及卓越工程师计划专业化学基础课程的教材以及工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

工程化学/徐甲强,邢彦军,周义锋主编.—3 版.—北京:科学出版社,2013

21 世纪高等院校教材

ISBN 978-7-03-035912-4

I. ①工… II. ①徐… ②邢… ③周… III. ①工程化学-高等学校-教材
IV. ①TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 258187 号

责任编辑:赵晓霞 / 责任校对:郑金红
责任印制:阎 磊 / 封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

化学工业出版社印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1999 年 1 月第 一 版 上海大学出版社
2010 年 4 月第 二 版 开本:720×1000 1/16
2013 年 1 月第 三 版 印张:15 3/4 插页:1
2013 年 1 月第三次印刷 字数:347 000

定价:29.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

第三版前言

在人类发展的历史长河中,化学作为一门核心、实用、创造性科学,已经为人类认识物质世界和人类的文明进步作出了巨大的贡献。无论是高新技术的创新发展还是重大社会问题的解决几乎都离不开化学家的参与和智慧。

“工程化学”是“普通化学”教学改革成果,是高等学校非化学化工类各专业培养现代工程技术和管理人员的必修基础课。1999年以来,由于教学学时的限制,许多学校取消了“普通化学”课程,有的缩减学时将课程改为“工程化学”。随着科学技术的发展、社会的进步以及我国经济的繁荣,许多与化学相关的学科得到了迅速发展,如材料科学、环境科学、生命科学、安全科学、海洋科学等;许多社会问题的产生与解决都需要化学家的参与;纳米技术、基因工程和信息技术等高科技领域都离不开化学;理工科学生和走上管理岗位的工程管理人员都需要一定的化学教育背景。作为自然科学核心学科之一的化学学科正日益受到人们的重视。那些没有受过化学教育的理工科学生尤其是各种管理人员也日益感受到化学知识的匮乏。因此,对理工科学生进行化学教育是必要的,也是必需的。近年来,教育部在全国实施卓越工程师培养计划,为了强化实际应用能力的培养,不少专业又将“工程化学”增设为必修课程,原来开设“无机化学”课程的工科专业也将“无机化学”课程改为“工程化学”。但既要照顾到知识的普及,又不能增加更多的学时,目前还很难做到两全。因此,对工程化学课程进行必要的改革,使学生在有限的学时内对化学的地位、重要性、知识体系和应用价值等有一个清楚的认识,同时让学生清楚化学在我们身边是非常有必要的。

上海大学顺应非化学化工类化学教育改革的潮流,从1988年以来,一直致力于“工程化学”课程的改革,是国内从事工程化学教学改革最早的单位之一。1996~1998年编者承担了上海市教委的“工程化学课程建设”课题,1999~2000年主持了上海大学的“工程化学课程建设”教改课题,并取得了一批教学成果,如由上海大学出版社出版了《工程化学》和《工程化学实验》两本教材,受到学生和社会的好评,教学改革成果获得上海市教学成果三等奖;2010年由科学出版社出版的《工程化学》(第二版)获得上海市优秀教材二等奖。应上海大学、东华大学、上海应用技术学院等校卓越工程师人才培养的需要,在科学出版社的组织下我们对第二版教材进行了大量修改。本书的编写具有如下特点:

(1) 根据上海大学三学期制的特点,教学内容“少而精”的原则,特别适合30~40学时的教学安排,并尽量做到深入浅出、理论联系实际。

(2) 根据学生的要求,本书配套有《工程化学实验》和《工程化学学习指导》等相关教材,便于组织教学和学生自学。

(3) 根据卓越工程师培养要求,本书强化了电化学及其应用章节,增加了危险化学

品管理章节内容,适合不同学科的学生选修,也便于因材施教,体现了灵活性。

(4) 不但注重化学基本原理的学习,更加强调化学知识的实际应用。既避免了一味强调化学的系统性而使教材篇幅过大,内容粗糙乏味,又避免了只强调应用而破坏了化学知识的系统性。为此,本书分化学基本原理、物质结构与性能、化学应用三部分,把相关知识集中讲授,在注重化学知识系统性的同时,又不至于内容过多,让学生觉得学习化学无从下手。

(5) 注重化学原理对高科技领域的推动和运用。近年来,不同学科间的交叉、渗透越来越紧密,科学技术的许多新成就中几乎都包含着化学的最新成果。例如,纳米科技、生命科学、信息技术等都依赖于化学的参与和进步。因此在化学应用方面编入了许多最新的化学研究成果。

本书共 10 章。第 1 章由上海大学包新华和刘洪江编写;第 2、10 章由上海应用技术学院周义锋编写;第 3 章由上海大学董晓雯、王晓红编写;第 4 章由上海大学程知萱编写;第 5 章由东华大学邢彦军编写;第 6 章由上海大学向群编写;第 7 章由上海大学赵宏滨编写;第 8 章由上海大学徐甲强编写;第 9 章由上海大学钱群编写;书后附录由上海大学冯利整理核对。全书经潘庆谊教授审阅,由徐甲强统稿。

上海大学无机化学教研室的全体老师尤其是编写过第二版教材的金永林老师为本书的编写和出版提出了不少的建议和帮助,在此向他们表示诚挚的谢意。

由于编者水平和能力有限,本书疏漏和不妥之处在所难免,敬请各位同行批评指正。

编 者

2012 年 6 月

第二版前言

在人类发展的历史长河中,化学作为一门核心科学,为人类认识物质世界和人类的文明进步作出了巨大的贡献。无论是高新技术的创新发展还是重大社会问题的解决几乎都离不开化学家的智慧和参与。

工程化学是普通化学教学改革成果,是高等学校非化学化工类专业培养现代工程技术和管理人员的必修基础课。1999年以来,受到教学学时的限制,许多学校取消了普通化学课程,有的缩减学时将普通化学课程改为工程化学。随着科学技术的发展、社会的进步,许多与化学相关的学科得到了迅速发展,如材料科学、环境科学、生命科学、海洋科学等;许多社会问题的产生与解决都需要化学家的参与;纳米技术、基因工程 and 信息技术等高科技领域都离不开化学;理工科学生与走上管理岗位的工程管理人员都需要一定的化学教育背景。作为自然科学核心之一的化学正日益受到人们的重视。因此,对理工科学生进行化学教育是必要的,也是必需的。近年来,一些取消普通化学或工程化学课程的院校和专业,重新恢复了化学教育。但既要做到知识的普及,又不能增加学时,我们必须对工程化学课程进行改革,这样才能使学生在有限的学时内对化学的地位、重要性、知识体系和应用等有清楚的认识。

上海大学顺应非化学化工类专业化学教育改革的趋势,从1988年以来,一直致力于工程化学课程的改革,是国内从事工程化学教学改革最早的单位之一。1996~1998年编者承担了上海市教委的“工程化学课程建设”课题,1999~2000年主持了上海大学的“工程化学课程建设”教改课题,取得了一系列教学成果。例如,由上海大学出版社出版了《工程化学》和《工程化学实验》两本教材,受到学生和社会的好评,教学改革成果获上海市教学成果三等奖。依据《工程化学》使用过程中得到的反馈信息,以及全国工程化学师资培训班和有关教学研讨会上获得的建议,结合化学与相关学科交叉渗透的新知识,在科学出版社的支持下我们重新编写了教材。本书的编写具有如下特点:

(1) 教学内容注重“少而精”的原则,特点适合30~40学时的教学安排。尽量做到深入浅出,理论联系实际,便于学生自学,并激发学生的学习兴趣。

(2) 注重化学基本原理的学习,强调化学知识的实际应用。避免一味强调化学学科的系统性而使教材篇幅过大,内容粗糙乏味,或者只强调应用而破坏了化学知识的系统性。为此,本书分为化学基本原理、物质结构与性能、化学的应用三部分,把相关知识集中讲授,在注重化学知识的系统性的同时,又不至于篇幅过大。

(3) 注重化学原理在高科技领域中的运用。近年来,不同学科之间的交叉和渗透越来越多,科学技术的许多新成就中几乎都包含着化学的最新成果。例如,纳米科技、生命科学、信息技术等都有化学的参与。因此,在化学应用方面编入了许多最新的化学研究成果。

本书分3篇,共9章。第1章由上海大学包新华编写;第2章由上海大学程知萱编写;第3章由上海大学董晓雯编写;第4章由上海大学金永林编写;第5章由上海大学向群编写;第6章由兰州理工大学王毅编写;第7章1~4节由上海大学赵宏滨编写,5~6节及附表由上海大学钱群编写;第8章由上海大学徐甲强编写;第9章由兰州理工大学冯辉霞编写。全书经上海大学潘庆谊教授审阅,由徐甲强统稿。

上海大学无机化学教研室的全体老师尤其是钱群老师为本书的编写和出版提供了许多建议和帮助,在此向他们表示诚挚的谢意。

由于编者水平和能力有限,错误和不妥之处在所难免,敬请各位同行批评指正。

编 者

2009年12月

目 录

第三版前言

第二版前言

第 1 章 化学反应的调控与应用	1
1.1 化学反应的基本概念与常用术语	1
1.1.1 系统和环境	1
1.1.2 过程和途径	1
1.1.3 状态和状态函数	2
1.1.4 热和功	2
1.1.5 热力学能	3
1.2 化学反应的能量关系	3
1.2.1 热力学第一定律	3
1.2.2 热化学和赫斯定律	4
1.2.3 热力学的标准状态与生成焓	5
1.2.4 键能	6
1.3 化学反应的自发性及其判据	7
1.3.1 化学反应的自发性	7
1.3.2 熵	8
1.3.3 吉布斯函数	9
1.4 化学反应的限度及其转化率提高	11
1.4.1 可逆反应与化学平衡	11
1.4.2 标准平衡常数	12
1.4.3 依据平衡常数的计算	14
1.4.4 化学平衡的移动	15
1.5 化学平衡的应用	17
1.5.1 酸碱溶液中 pH 的计算与控制	18
1.5.2 沉淀的生成与溶解	25
1.5.3 配合物的生成与解离	28
1.6 化学反应的速率及其控制	31
1.6.1 化学反应速率及其表示法	31
1.6.2 影响化学反应速率的因素	32
思考题与习题	37

第2章 电化学基础与应用	40
2.1 原电池与电极电势	40
2.1.1 原电池	40
2.1.2 电极电势	42
2.2 电极电势的应用	45
2.2.1 能斯特方程式	45
2.2.2 浓度对电极电势的影响	46
2.2.3 电极电势的应用	48
2.3 化学电源	50
2.3.1 一次电池	51
2.3.2 二次电池	51
2.3.3 燃料电池	52
2.3.4 绿色电池	53
2.4 电解技术	54
2.4.1 电解原理	54
2.4.2 电解电压	55
2.4.3 电解产物	56
2.4.4 电解食盐水	57
2.4.5 电化学技术	57
2.5 金属的腐蚀与防护	60
2.5.1 电化学腐蚀	60
2.5.2 金属防腐技术	61
思考题与习题	64
第3章 物质的微观结构及其键合	66
3.1 原子结构和元素周期系	66
3.1.1 核外电子运动状态的量子力学描述	66
3.1.2 基态原子中电子的分布原则	71
3.1.3 原子的电子层结构	73
3.1.4 元素周期系	75
3.2 原子的键合与分子中的电子运动	82
3.2.1 现代价键理论	82
3.2.2 共价键的键参数	89
3.2.3 分子间力和氢键	91
3.3 配合物结构的价键理论	96
3.3.1 价键理论的基本要点	96
3.3.2 配合物的几何构型	96
3.3.3 外轨配键与内轨配键	99

3.3.4 配合物的稳定性与磁性	99
思考题与习题	101
第4章 物质的聚集与分散	103
4.1 气态	103
4.1.1 理想气体	103
4.1.2 实际气体	105
4.1.3 气体的液化与储运	106
4.2 液态	108
4.2.1 液体的溶解性	108
4.2.2 液体的表面张力	108
4.2.3 液体的毛细现象	109
4.3 溶液	109
4.3.1 溶液的浓度及其计算	110
4.3.2 物质的溶解度及其影响因素	111
4.3.3 溶液的蒸气压	112
4.3.4 稀溶液的依数性	113
4.4 固态	115
4.4.1 晶体和非晶体	115
4.4.2 晶体的类型	116
4.5 胶体	118
4.5.1 溶胶的制备	119
4.5.2 胶体的特性	119
4.5.3 胶体的结构与稳定性	120
4.5.4 胶体的聚沉	121
4.5.5 气溶胶	121
思考题与习题	122
第5章 元素及其化合物的性质与变化规律	123
5.1 物质的熔点与沸点	123
5.1.1 离子晶体的熔、沸点与晶格能之间的关系	123
5.1.2 离子极化对固体熔、沸点的影响	124
5.1.3 分子晶体的熔、沸点与分子间力的关系	125
5.2 化合物的溶解性	126
5.2.1 分子晶体的溶解性及其规律	126
5.2.2 离子化合物的溶解性及其规律	126
5.2.3 pH 和配位作用对溶解性的影响	128
5.3 无机物的颜色及其变化规律	128
5.3.1 常见无机物的颜色	128

5.3.2 无机物显色的原因	129
5.4 酸碱性	130
5.4.1 化合物的酸碱性	130
5.4.2 酸碱的应用	132
5.5 氧化还原性	134
5.5.1 单质的氧化还原性	134
5.5.2 化合物的氧化还原性	135
5.5.3 常用的氧化剂和还原剂	137
5.6 化合物的热稳定性	139
5.6.1 卤化物的热稳定性规律	139
5.6.2 含氧酸盐的热稳定性	139
思考题与习题	140
第6章 能源工程中的化学	142
6.1 能源概论	142
6.1.1 能量及其能量转化	142
6.1.2 能源的定义与分类	143
6.1.3 新能源的概念	143
6.2 化石燃料的有效利用和清洁生产	144
6.2.1 化石燃料的定义、分类和组成	144
6.2.2 煤的气化、液化和干馏	145
6.3 氢能的开发与利用	147
6.3.1 氢气的制备	147
6.3.2 氢气的储存	149
6.3.3 氢气的应用	151
6.4 可再生能源的开发	152
6.4.1 生物质能源的利用	153
6.4.2 太阳能利用	155
思考题与习题	158
第7章 机械和建筑工程中的化学	159
7.1 工程材料的结构与性能	159
7.1.1 工程材料的分类	159
7.1.2 工程材料的键合特征	160
7.1.3 工程材料的性能特征	161
7.2 工程材料的腐蚀与防护	162
7.2.1 金属的腐蚀与防护	162
7.2.2 钢筋混凝土的腐蚀与防护	164
7.2.3 高分子材料的腐蚀与防护	166

7.3 材料的摩擦与润滑	171
7.3.1 机械与化学抛光	171
7.3.2 纳米润滑剂	173
7.3.3 高分子摩擦材料	173
7.4 材料的清洗与表面处理	174
7.4.1 材料的表面处理技术	174
7.4.2 钢的表面强化的化学方法	176
7.4.3 高分子材料表面处理的化学方法	178
7.5 建筑材料中的助剂化学	181
7.5.1 水泥外加剂的种类	181
7.5.2 化学外加剂的发展	181
思考题与习题	184
第8章 信息工程中的化学	185
8.1 信息感知化学	185
8.1.1 温度传感器	186
8.1.2 气体传感器	187
8.1.3 湿度的表示与湿度传感器	189
8.2 信息转换功能材料	191
8.2.1 压电转换材料	191
8.2.2 光电转换材料	193
8.2.3 热电转换材料	195
8.3 信息存储材料	198
8.3.1 信息记录与存储的一般原理	198
8.3.2 磁记录材料	200
8.3.3 光信息存储材料	201
8.4 信息传输材料	202
8.4.1 光纤的结构	203
8.4.2 石英光纤	203
8.4.3 塑料光纤(POF)	203
思考题与习题	204
第9章 环境工程中的化学	205
9.1 大气污染及其防治	205
9.1.1 大气污染物	205
9.1.2 大气污染的防治	211
9.1.3 CO ₂ 的排放与循环利用	211
9.2 水体污染及其防治	213
9.2.1 水体污染	213

9.2.2 水体污染的防治	215
9.3 土壤污染及其防治	216
9.3.1 土壤的主要污染物	217
9.3.2 土壤污染的防治	219
思考题与习题	220
第 10 章 危险化学品的管理与消防	221
10.1 危险化学品安全管理基础知识	221
10.1.1 危险化学品的分类与特性	221
10.1.2 危险化学品的储存和运输	224
10.2 危险化学品事故的预防和事故处理	224
10.2.1 操作时的预防	224
10.2.2 常用危险化学品事故处置	226
10.3 危险化学品的消防	227
10.3.1 燃烧的条件	227
10.3.2 危险化学品火灾防治措施	228
10.3.3 灭火方法与灭火剂	229
思考题与习题	232
参考文献	233
附录	234
附表 1 一些常见弱酸、弱碱的标准解离常数(298.15K)	234
附表 2 水溶液中的标准电极电势(298.15K)	234
附表 3 一些物质的溶度积常数(298.15K)	236
附表 4 一些常见配离子的稳定常数 $K_{\text{稳}}^{\ominus}$	237
附表 5 一些物质的热力学函数值(298.15K)	237

第 1 章 化学反应的调控与应用

化学反应是化学研究的中心内容。化学工作者在研究一个特定化学反应时,最关心的问题主要有下面四个方面:

(1) 这个化学反应能否自发进行? 除了进行化学实验之外,能不能从理论上加以判断? 这就要研究反应自发性的理论根据,即反应判据或反应方向问题。这一问题主要涉及化学反应的能量关系。

(2) 如果反应能够进行,就要知道反应能进行到什么程度? 反应物转变为产物的最大限度是多少? 这就要研究该反应中的质量关系,其中很重要的是要研究反应限度或化学平衡问题。

(3) 化学反应进行的速率如何? 反应的历程(反应的中间步骤)是怎样的? 如果反应本质上是能够进行的,但实际进行反应的速率很慢,就需要去寻找适当的催化剂,以加快反应的速率。

(4) 进一步了解物质的结构和性能之间的关系,深入探讨化学反应的本质。

前两个问题属于化学热力学的研究范畴,速率问题属于化学动力学的研究范畴,最后一个问题属于物质结构的研究范畴。

本章主要讨论前三个问题,即化学反应的方向、限度和速率;并在此基础上探讨化学平衡的应用。

1.1 化学反应的基本概念与常用术语

1.1.1 系统和环境

热力学通常从宏观的角度研究化学问题,为了研究方便总是习惯于把研究对象与周围环境区分开来。被划作研究对象的这一部分称为系统;而系统以外,与系统密切相关的部分称为环境。例如,如果我们要研究 NaCl 溶液与 AgNO_3 溶液之间的反应,就把溶液看作系统,而溶液周围的其他东西如烧杯及其上方的空气等看作环境。

根据系统与环境的关系,热力学的系统分为以下三种情况。

- (1) 敞开系统:系统与环境之间既有物质交换又有能量交换。
- (2) 封闭系统:系统与环境之间没有物质交换,只有能量交换。
- (3) 孤立系统:系统和环境之间既没有物质交换,也没有能量交换。

在化学反应和化工工程中,我们通常遇到的是封闭系统。

1.1.2 过程和途径

当系统的状态发生变化时,我们把这种变化称为过程,完成这个过程的具体步骤则

称为途径。热力学上经常遇到的过程主要有以下几种:

(1) 等压过程——系统的压力始终恒定不变($\Delta p=0$)。在敞口容器中进行的反应,可看作等压过程,因系统始终经受相同的大气压力。

(2) 等容过程——系统的体积始终恒定不变($\Delta V=0$)。在容积不变的密闭容器中进行的过程,就是等容过程,也称恒容过程。

(3) 等温过程——系统温度始终恒定不变($\Delta T=0$)。

1.1.3 状态和状态函数

一个系统的状态是由一系列物理量所确定的。例如,用来表明气体状态的物理量有压力、体积、温度和各组分的物质的量等。当这些物理量都有确定值时,我们就说该气体系统处于一定的状态。如果其中一个物理量发生改变,则系统的状态随之而变。我们把这些决定系统状态的物理量称为状态函数。

乍看起来,要确定一个系统的状态,似乎要先确定所有的状态函数。其实不然。由于状态函数之间彼此是相互关联,相互制约的,通常只要知道其中几个状态函数,其余的状态函数也就随之而定了。例如,确定某一气体的状态,只需在压力、体积、温度和物质的量这四个状态函数中确定任意三个,因为第四个状态函数可以通过气体状态方程式($pV=nRT$)来确定。

状态函数具有如下性质:

(1) 系统的一种状态函数代表系统的一种性质,对于每一种状态它都有确定的值,而与系统形成的途径无关。例如,现有一杯温度为 300K 的水,300K 是该系统状态函数 T 的一个确定值,不管这杯水是由冷水加热而来还是由沸水冷却而来,结果都是 300K。

(2) 当系统的状态发生变化时,状态函数也随之改变,并且其变化值只与系统的始态和终态有关,与变化的途径无关。例如,把 25℃ 的水升温至 35℃,可以通过如下的途径达到:直接升温至 35℃;先冷却至 0℃ 然后升温至 35℃ 等,但其状态函数(温度 T)的改变量却相同,即 $\Delta T=T(\text{终态})-T(\text{始态})=10^\circ\text{C}$ 。这是因为状态一定时,状态函数就有一个确定值;始态和终态一定时,状态函数的改变量只有唯一的数值。

1.1.4 热和功

系统能量的改变可以由许多方式来实现,从大的方面看共有三种,热、功和辐射。热力学仅考虑前两种能量变化。

当两个温度不同的物体相互接触时,热的要变冷,冷的要变热,在两者之间发生了能量的交换。这种由于温差而引起的能量传递称为热,用符号 Q 表示,单位为 J 或 kJ。通常规定,系统从环境吸收热, Q 为正值,即 $Q>0$;系统向环境释放热, Q 为负值,即 $Q<0$ 。

在热力学中,系统和环境之间除了热以外,其他各种被传递的能量都称为功,用符号 W 表示,单位为 J 或 kJ。并规定:系统对环境做功, W 为负值,即 $W<0$;环境对系统

做功, W 为正值, 即 $W > 0$ 。功有多种形式, 通常分为体积功和非体积功两大类。由于系统体积变化反抗外力所做的功称为体积功, 其他功如电功、表面功等都称为非体积功。

当系统反抗外界压力而发生体积变化时, 就产生体积功, 如图 1.1。若活塞的位置从 $l_1 \rightarrow l_2$ 位移了 $\Delta l (\Delta l = l_2 - l_1)$ 的距离, 则筒内气体反抗恒定外压膨胀做功, 系统失功:

$$\begin{aligned} W &= -F\Delta l = -p \times S(l_2 - l_1) = -p \times (Sl_2 - Sl_1) \\ &= -p \times (V_2 - V_1) = -p \times \Delta V \end{aligned} \quad (1-1)$$

应该特别强调的是, 热和功都是在系统和环境之间被传递的能量, 它们只在系统发生变化时才表现出来。没有过程, 系统的状态没有变化, 系统和环境之间无法交换能量, 也就没有功和热。由此可见, 功和热不是状态函数。

在一般情况下, 化学反应中系统只做体积功。因此, 本章下面的讨论都局限于系统只做体积功的情况。

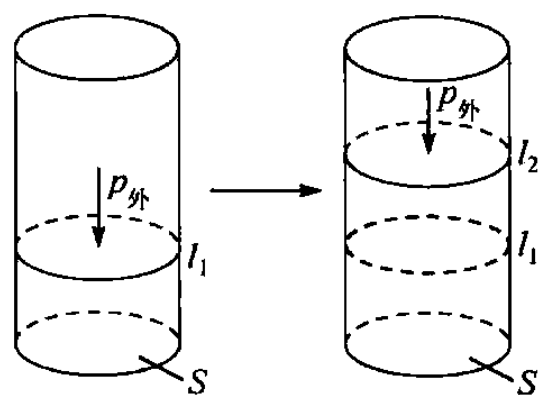


图 1.1 由活塞运动所产生的体积功

1.1.5 热力学能

热力学系统内部的能量称为热力学能, 用符号 U 表示, 单位为 J (或 kJ)。它包括系统内部分子的能量 (平动能、振动能、转动能等), 分子间的势能, 分子内原子、电子的能量等。热力学能是系统内部能量的总和, 它是系统本身的性质, 由系统的状态决定, 系统的状态一定, 它具有确定的值, 也就是说热力学能是系统的状态函数。当系统从一种状态变化到另一种状态时, 热力学能的增量 ΔU 只与系统的始态和终态有关而与变化的途径无关。

由于物质结构的复杂性和内部相互作用的多样性, 至今无法知道系统热力学能的绝对值。但当系统状态发生改变时, 系统和环境有能量的交换, 即有功和热的传递, 据此可确定系统热力学能的变化值。

1.2 化学反应的能量关系

1.2.1 热力学第一定律

“自然界中一切物质都具有能量, 能量有各种不同的形式, 它能从一种形式转化为另一种形式, 从一个物体传递给另一个物体, 而在传递和转化的过程中能量的总值不变。”这就是众所周知的能量守恒和转化定律。将其应用到热力学系统, 就得到了热力学第一定律, 即在孤立系统中, 能量的形式可以转化, 但能量的总值不变。

由热力学第一定律可知, 若一封闭系统由状态 I 变化到状态 II, 则其热力学能 U 的改变量就等于在系统变化过程中, 系统和环境之间传递的热量和所做功的代数和, 即

$$\Delta U = Q + W \quad (1-2)$$

式(1-2)是热力学第一定律的数学表达式,给出了系统的热力学能、热和功之间相互转化的数量关系。在应用式(1-2)时,要特别注意每个物理量的符号规定及意义。

例如,在某一变化中,系统放出热量 50J,环境对系统做功 30J,则系统热力学能变化为

$$Q = -50\text{J} \quad W = +30\text{J}$$

$$\Delta U = Q + W = [(-50) + (+30)]\text{J} = -20\text{J}$$

系统热力学能净减少 20J。

1.2.2 热化学和赫斯定律

一般的化学反应都是在等压之下进行的,等压下的化学反应热称为焓变 ΔH 。它是一个状态函数,其大小与反应物采取什么途径而变成产物无关,只与反应物(始态)和产物(终态)的状态有关。

例如,将在 100°C 和 101.3kPa 气压下的 1mol 液态水 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 转化成 100°C 和 101.3kPa 下的气态水 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$,这个过程吸收了 $40.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的热,因而可以把反应方程式写成:



以上形式书写的方程式把物质变化和能量变化包括在一起,称为热化学方程式。上式表示 1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 转化成 1mol 水蒸气 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 吸收了 40.6kJ 的热。

这个过程只要始态和终态不变,它的 ΔH 就永远是 $+40.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。甚至可以把变化的途径作很大改变,如先把 1mol H_2O 分解成气态氢和氧,然后使单质氢和氧再化合,生成在 100°C 和 101.3kPa 下的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。这些过程中焓的净变化仍不变,仍然是 $+40.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此可以把一个总的变化看成是一系列化学反应的净结果。全过程的净 ΔH 值是中间各过程焓变化的总和。这就是赫斯定律,它是能量守恒的一种特殊表现形式。

赫斯定律有着广泛的应用。利用一些反应热的数据,就可以计算出另一些反应的反应热。尤其是不易直接准确测定或根本不能直接测定的反应热,常可利用赫斯定律来进行计算。例如,C 和 O_2 反应生成 CO 的反应热很难准确测定,因为在反应过程中不可避免地会有一些 CO_2 生成。但是 C 和 O_2 反应生成 CO_2 以及 CO 和 O_2 反应生成 CO_2 的反应热可以准确测定,因而可以利用赫斯定律把生成 CO 的反应热计算出来。例如,已知:



求 $\textcircled{3} \quad \text{C}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(3)$ 。

这三个反应的关系如图 1.2 所示。按照反应箭头的方向,可选择 $(\text{C} + \text{O}_2)$ 和 CO_2 分别作为反应的始态和终态,从始态到终态就有两种不同的途径:①和③+②。这两种途径总的焓变应当相等。